

PREPARATION OF NANOPOROUS CARBONS WITH MOLECULAR-SIEVE PROPERTIES FROM CEDAR NUTSHELLS

Baklanova O.N., Plaksin G.V., Drodov V.A., Duplyakin V.K., Chesnokov N.V.⁽¹⁾,
Kuznetsov B.N.^{(1)*}

Institute of Catalysis SB RAS, Omsk Branch, Neftezhavodskaya str., 54, Omsk, 644040, Russia

⁽¹⁾ Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, K. Marx str., 42, Krasnoyarsk, 660049, Russia

Introduction

Plant biomass serves as a conventional raw material for the preparation of microporous activated carbons. Well known precursors for the synthesis of carbon molecular sieves are fruit stones and nutshells [1]. Microporous carbons derived from coconut shells have high mechanical strength, low ash content and a high volume of micropores ($0.3\text{-}0.5\text{ cm}^3/\text{g}$). The latter is responsible for their high efficiency in separation of gaseous mixtures.

In the Siberian region of Russia there are resources of cedar nutshells, that are suitable for preparation of porous carbon materials. This raw material is produced with a yield of 51-59% relative to the weight of starting material during cedar-nuts processing into the kernels of cedar nut or into a cedar nut-oil. Active carbons with extended micro- and mesoporosity were produced by cedar nutshell carbonization at 600°C followed by activation with water steam at $750\text{-}800^\circ\text{C}$ [2].

The present study was devoted to the selection of cedar nutshell carbonization parameters that lead to the formation of microporous carbon materials with molecular-sieve properties.

Experimental

The cedar nutshells used have the following characteristics: ash content on a dry mass basis – 0.77% wt., yield of volatile matter - 55.6% wt. relative to the dry organic mass, specific surface area $0.3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and total volume of pores defined by water adsorption – $0.05\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. The average particle size of the ground nutshells ranged between 3 and 8 mm.

A rotating reactor with volume of 0.5 l was used for cedar nutshell samples thermal treatment. A charge of nutshells with a mass of 120 g was placed into the reactor and was heated at a constant rate in a flow of argon up to the required temperature ($300\text{-}1000^\circ\text{C}$). The rate of heating was varied between $0.1\text{-}4\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. In all experiments

the time of carbonization at the final temperature was 120 min.

The texture of the active carbons was studied with Sorptomatic-1900 and Sorpty-1750 instruments ("Fisons," Italy). For the microtextural characterization of the samples the isotherms of nitrogen adsorption at 77 K and carbon dioxide adsorption at 298 K were obtained and analyzed.

The molecular-sieve properties of active carbons were studied in adsorption of O_2 and N_2 at 303K and pressure 18 kPa using a volumetric procedure. The dependence of amount of adsorbed O_2 or N_2 via time was obtained. A conditional coefficient of separation was calculated as the ratio of adsorbed oxygen to nitrogen on the sample after 1 min of its exposition to each gas.

Results and discussion

The influence of carbonization process temperature and rate of heating of cedar nutshells on the textural characteristics of the char products was investigated. They were obtained from analysis of isotherms of N_2 and CO_2 adsorption. Figure 1 demonstrates of N_2 and CO_2 adsorption on cedar nutshells samples, carbonized within the range $350\text{-}950^\circ\text{C}$ at heating rate $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$.

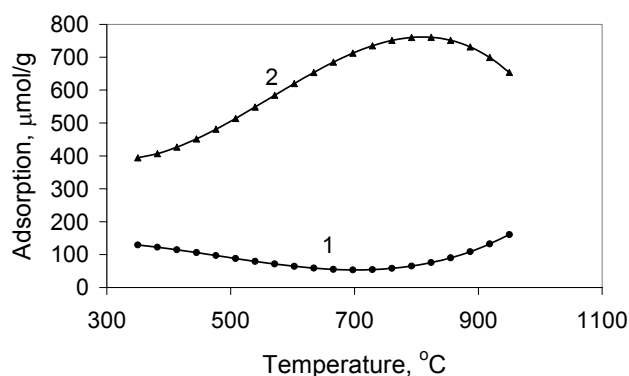


Fig. 1. The adsorption of N_2 (1) at 77K, 18 kPa and CO_2 (2) at 298K, 18 kPa on sorbents obtained by cedar nutshell carbonization at different temperatures with rate of heating $0.1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

* Fax: +7(3912)439342 E-mail: bnk@icct.ru

For the heating rate of 3 °C/min the maximum amount of adsorbed N₂ (about 1600 μmol/g) corresponds to the carbonization temperatures of 600-700°C. The samples carbonized at 600°C have the calculated BET surface area of 130-140 m²·g⁻¹.

But at the low rate of heating (0.1°C/min) the N₂ absorption by chars from cedar nutshells is very small (30-130 μmol/g), especially after carbonization at 600-700°C (Fig. 1). This fact produces an impression that low heating rates of carbonization promote the formation of chars with low porosity. But these chars are able to adsorb a high amount of CO₂ (650-750 μmol/g) at 298 K and 18 kPa. Obtained data indicate that the pyrolysis of cedar nutshells at 600-800°C with low heating rate produces the char materials with a high microporosity.

The similar phenomenon was observed earlier for microporous coal and it was explained by diffusion limitations for N₂ molecules into supermicropores at low adsorption temperatures.

The comparison of data for N₂ and CO₂ adsorption on chars from cedar nutshells makes it possible to draw the conclusion that the optimum temperatures of micropores formation are 700-800°C and heating rate about 0.1°C/min.

Experimental batch of carbon molecular sieve was produced from cedar nutshells using the optimum carbonization parameters. This sorbent had the following characteristics: micropore volume 0.254 cm³·g⁻¹, average micropore width – 0.56 nm, surface area of micropores 570 m²/g.

The main textural and adsorption characteristics of sorbent from cedar nutshell are similar to those of commercial molecular sieves produced from coconut shells for the air separation into O₂ and N₂.

It was shown that “Cedarnut” sorbent can demonstrate the molecular sieve properties in separation of N₂-O₂ mixtures. Kinetic of individual gases adsorption on obtained sorbent was studied at 303 K and 18 kPa (Fig. 2).

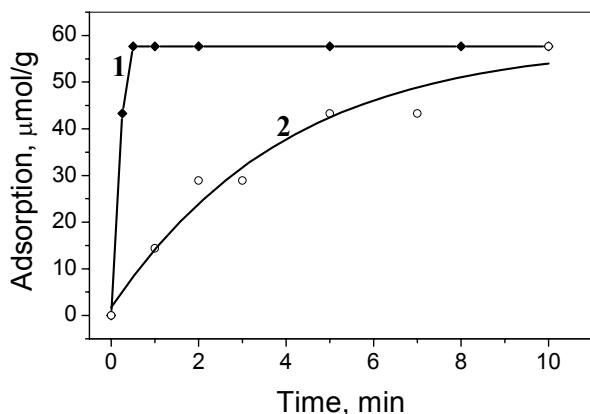


Fig. 2. Kinetic curves of O₂ (1) and N₂(2) adsorption at 303K and 18 kPa on sorbent produced by carbonization of cedar nutshells at optimum process conditions.

The oxygen uptake is higher than nitrogen uptake during the first 5-6 min. For this sample the “effective” coefficient of N₂ and O₂ separation is equal to 2 at adsorption time of 1 min. At the same conditions the oxygen uptake is higher and nitrogen uptake is lower on “Coconut” sorbent. Therefore the efficiency of oxygen separation from nitrogen for “Coconut” sorbent is by 2 times higher as compared to “Cedarnut” sample. The difference in the adsorption properties of these two sorbents can be explained by the higher accessibility of micropores with optimum width in the case of “Coconut” sample.

Conclusion

The influence of carbonization temperature and rate of heating of cedar nutshells on the microtexture of active chars obtained was investigated.

Optimum parameters for the carbonization process were selected promoting the formation of microporous carbons with molecular sieve properties. The textural characteristics of “Cedarnut” sorbent obtained at optimum parameters of carbonization process are similar to those of a commercial “Coconut” sample. “Cedarnut” sorbent have good prospects for the use in processes of gaseous mixtures separation.

They are able to decrease the moisture concentration in an air by 10-30 times (to 1.0-1.2 ppm) and can reduce the CO₂ concentration in an air to the level 300 ppm.

References

1. Nguen C and Do DD. Preparation of carbon molecular sieves from macadamia nutshells. *Carbon* 1995;33:1717-1725.
2. Plaksin GV, Baklanova ON, Drozdov VA, Duplyakin VK, Kuznetsov BN, Rudkovsky AV, Shchipko ML. Carbon sorbents from cedar nutshells. *Chemistry for Sustainable Development* 2000;8:715-722.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕЙ С МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВЫМИ СВОЙСТВАМИ ИЗ СКОРЛУПЫ КЕДРОВЫХ ОРЕХОВ

Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Дроздов В.А., Дуплякин В.К., Чесноков Н.В.⁽¹⁾,
Кузнецов Б.Н.^{(1)*}

Омский филиал Института катализа СО РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644049. Россия

⁽¹⁾ Институт химии и химической технологии СО РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049, Россия

Введение

Растительная биомасса является традиционным сырьем для получения микропористых активных углей. Хорошо известно применение фруктовых косточек и скорлупы орехов для синтеза углеродных молекулярных сит [1]. Микропористые угли, полученные из скорлупы кокосового ореха, имеют высокую механическую прочность, низкое содержание золы и большой объем микропор (0,3-0,5 см³/г). Последним определяется их высокая эффективность в разделении газовых смесей.

В сибирском регионе России имеются ресурсы скорлупы кедровых орехов, которые могут использоваться для производства пористых углеродных материалов. Это сырье получается с выходом 51-59% от веса исходного материала при переработке кедровых орехов с получением очищенных зерен или кедрового масла. Активные угли с развитой микро и мезопористостью были получены путем карбонизации скорлупы кедровых орехов при 600°C и последующей активацией водяным паром при 750-800°C [2].

Настоящее исследование было посвящено подбору параметров карбонизации скорлупы кедровых орехов, обеспечивающих получение микропористых углеродных материалов с молекулярно-ситовыми свойствами.

Методики эксперимента

Использовалась скорлупа кедровых орехов со следующими характеристиками: содержание золы на сухую массу – 0,77% вес., выход летучих – 55,6% вес. на сухую массу, удельная поверхность 0,3 м²/г и общий объем пор, определенный по адсорбции воды – 0,05 см³/г. Средний размер частиц измельченной скорлупы варьировался от 3 до 8 мм.

Для термической обработки образцов скорлупы применялся вращающийся реактор с объемом 0,5 л. Навеска скорлупы массой 120 г помещалась в реактор и нагревалась с

постоянной скоростью в токе аргона до требуемой температуры (300-1000°C). Скорость нагрева варьировалась от 0,1 до 4°C/мин. Во всех экспериментах продолжительность карбонизации при конечной температуре составляла 120 мин.

Текстура активных углей была изучена с применением приборов Sorptomatic-1900 и Sorpty-1750 (“Fisons”, Италия). Микротекстурные характеристики образцов получали из анализа изотерм адсорбции N₂ при 77К и адсорбции CO₂ при 298.

Молекулярно-ситовые свойства активных углей были изучены в адсорбции O₂ и N₂ при 303К и давлении 18 кПа с использованием объемного метода. Для каждого образца регистрировали изменение количества адсорбированного O₂ или N₂ со временем. Условный коэффициент разделения рассчитывали как отношение адсорбированного кислорода к азоту на образце после его выдержки в среде каждого газа в течение 1 мин.

Результаты и обсуждение

Было изучено влияние температуры карбонизации и скорости нагрева кедровой скорлупы на текстурные характеристики полученных углей, определенные из анализа изотерм адсорбции N₂ и CO₂.

При скорости нагрева 3°C/мин максимальное количество адсорбированного N₂ (около 1600 мкмоль/г) соответствует температурам карбонизации 600-700°C. Для карбонизованных при 600°C образцов рассчитанная удельная поверхность БЭТ составляет 130-140 м²/г.

Однако на углях из кедровой скорлупы, полученных при малой скорости нагрева (0,1°C/мин) адсорбция N₂ очень мала (рис. 1).

Этот факт может означать, что карбонизация при малых скоростях нагрева способствует формированию углей с небольшой пористостью. Однако эти угли адсорбируют значи-

* Факс: +7(3912)439342 E-mail: bnk@icct.ru

тельные количества CO_2 (650-750 мкмоль/г) при 298К и 18КПа.

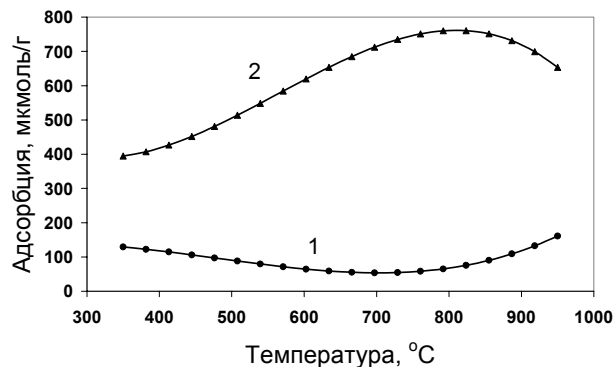


Рис. 1. Адсорбция N_2 (1) при 77К, 18кПа и CO_2 при 298К, 18кПа на сорбентах, полученных карбонизацией скорлупы кедровых орехов при различных температурах со скоростью нагрева $0,1^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Полученные данные показывают, что пиролиз скорлупы кедровых орехов при 600-800°C с малой скоростью нагрева способствует развитию микропористой текстуры углеродного материала. Аналогичный феномен наблюдался ранее для микропористого угля и он был объяснен наличием диффузионных ограничений для молекул N_2 в супермикропорах при низких температурах адсорбции.

Из сопоставления данных по адсорбции N_2 и CO_2 на углях из кедровой скорлупы можно сделать вывод о том, что оптимальными для формирования микропористой структуры карбонизованного продукта являются температуры 700-800°C и скорость нагрева около $0,1^\circ\text{C}/\text{мин}$.

С использованием оптимальных параметров процесса карбонизации кедровой скорлупы была приготовлена опытная партия углеродного сорбента с молекулярно-ситовыми свойствами. Этот сорбент имел следующие характеристики: объем микропор $0,254 \text{ см}^3/\text{г}$, средняя ширина щели микропоры $0,56 \text{ нм}$, удельная поверхность микропор $570 \text{ м}^2/\text{г}$. Основные текстурные и адсорбционные характеристики сорбента из кедровой скорлупы близки к характеристикам молекулярных сит из скорлупы кокосовых орехов, применяемых для разделения воздуха на O_2 и N_2 .

Сорбент из кедровой скорлупы может также проявлять молекулярно-ситовые свойства в разделении N_2 - O_2 смеси. Кинетика адсорбции индивидуальных газов на полученном сорбенте была изучена при 303К и 18 кПа (рис. 2).

В течение первых 5-6 минут поглощение кислорода сорбентом выше, чем азота. Для этого образца “эффективный” коэффициент

разделения N_2 и O_2 близок к 2-м при продолжительности адсорбции 1 мин.

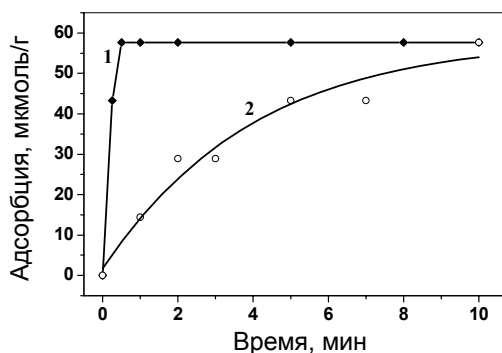


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции O_2 (1) и N_2 (2) при 303К и 18кПа на сорбентах, полученных карбонизацией скорлупы кедровых орехов при оптимальных условиях процесса.

В тех же самых условиях на сорбенте из кокосовой скорлупы поглощение кислорода больше, а поглощение азота меньше. Поэтому эффективность в разделении кислорода и азота для промышленного сорбента из кокосовой скорлупы в 2 раза выше по сравнению с образцом из скорлупы кедрового ореха. Различие в адсорбционных свойствах этих сорбентов можно объяснить более высокой доступностью микропор с оптимальной шириной микропор в случае образца из кокосовой скорлупы.

Заключение

Исследовано влияние температуры карбонизации и скорости нагрева скорлупы кедровых орехов на микротекстуру полученных активных углей. Осуществлен подбор оптимальных параметров процесса карбонизации, способствующих формированию микропористых углей с молекулярно-ситовыми свойствами. Текстурные характеристики сорбента из кедровой скорлупы, полученного при оптимальных условиях карбонизации близки к характеристикам промышленного образца из кокосовой скорлупы. Микропористые сорбенты из скорлупы кедрового ореха имеют хорошие перспективы для использования в процессах разделения газообразных смесей. Они способны уменьшать в 10-30 раз концентрацию влаги в воздухе (до 1,0-1,2 ppm) и снижать концентрацию CO_2 в воздухе до уровня 300 ppm.

Литература

1. Nguen C and Do DD. Preparation of carbon molecular sieves from macadamia nutshells. Carbon 1995;33:1717-1725.
2. Drozdov VA, Duplyakin VK, Kuznetsov BN, Rudkovsky AV, Shchipko ML. Carbon sorbents from cedar nutshells. Chemistry for Sustainable Development 200;8:715-722.